

## Chettaphanin類の構造 (チェッタファニン類の構造)

著者	佐藤 藹也
号	336
発行年	1971
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23670">http://hdl.handle.net/10097/23670</a>

氏名・（本籍）	さ　　とう　　あい　　や 佐　藤　謨　也
学　位　の　種　類	理　学　博　士
学　位　記　番　号	理　第　3　3　6　号
学位授与年月日	昭和46年10月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最　終　学　歴	昭和42年3月 東北大学大学院理学研究科 （修士課程）化学専攻修了
学位論文題目	Chettaphanin 類の構造 （チェッタファニン類の構造）
論文審査委員	（主査）北　原　喜　男　教授向　井　利　夫 教　授　教授伊　東　　　檉

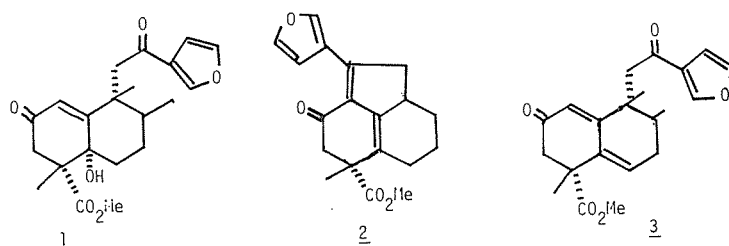
## 論　文　目　次

第一章	緒　　論
第二章	chettaphanin - I（チェッタファニン-I）および anhydro-chettaphanin - I （アンヒドロチェッタファニン-I）の構造
第三章	chettaphanin - II（チェッタファニン-II）の構造
第四章	chettaphanin - II（チェッタファニン-II）誘導体の X線解析
第五章	chettaphanin（チェッタファニン）類の生合成的考察

# 論文内容要旨

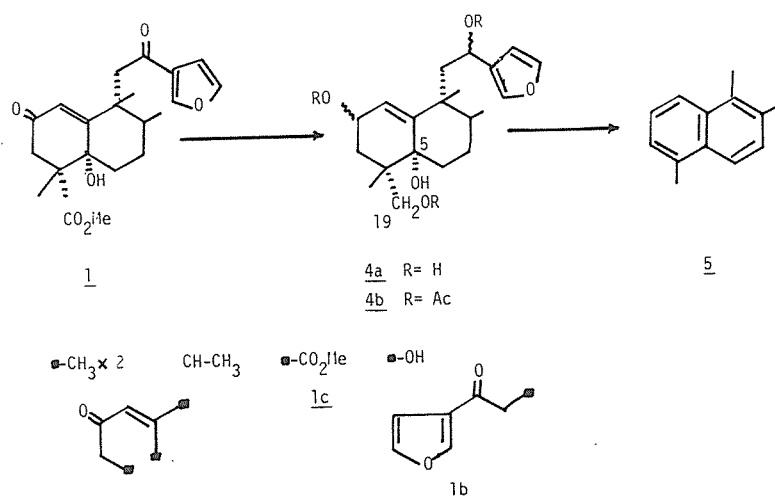
## 第一章 緒 論

Chettaphangkhi (チエッタフアンキー) はタイで広く胃腸病に用いられている生薬で、*Adenochlaena siamensis* Ridl. (トウダイ草) の根茎である。著者はこの生薬の生理活性物質の検索を目的として研究を行い、新しい3種類のフラノジテルペンを分離し、それぞれ Chettaphanin-I (1) (チエッタフアニン-I), Chettaphanin-II (2) (チエッタフアニン-II) および anhydrochettaphanin-I (3) (アンヒドロチエッタフアニン-I) と命名し、構造を決定した。



## 第二章 Chettaphanin-I および anhydrochettaphanin-I の構造

1 の  $\text{LiAlH}_4$  による還元体 (4a) はゼレン脱水素により容易に 1,2,5-トリメチルナフタレンをあたえ、1 はデカリン骨格を有することが判明し、各スペクトルデータから2個の三級メチル基、1個の二級メチル基、三級のカルボメトキシ基、三級水酸基、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基、フラノケトメチレン基を有することがわかった。



1 は酸で容易に脱水され 3 をあたえる。3 は天然から得られた anhydrochettaphanin-1 と一致したので同様に構造決定した。これは各物理データから、 $\alpha\beta$ ,  $\gamma\delta$ -不飽和ケトンであることから 1 および 3 に対して 1a, 3a で示される部分構造式をあたえることができる。3 は NBS と処理す

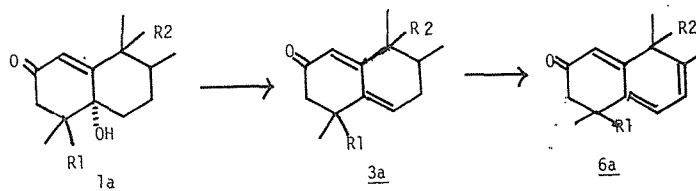
ると容易に脱臭化

水素を起し, 6 を

あたえ, これは

6a で示される部

分構造式を有する。



従って Chettaphanin-1(1) の構造は 1a, 1b, 1c の組合せで与えられ, その上生合成機構を考慮すると 1 で示され, 同様に anhydrochettaphanin-(3) で 3 で示される。

これらの立体化学は 4a の

NMR スペクトルで, 19

—ハイドロキシメチル基と

5—水酸基との間に水素結

合が観測されることと 4a

が 7b を経由して 8 をあたえる

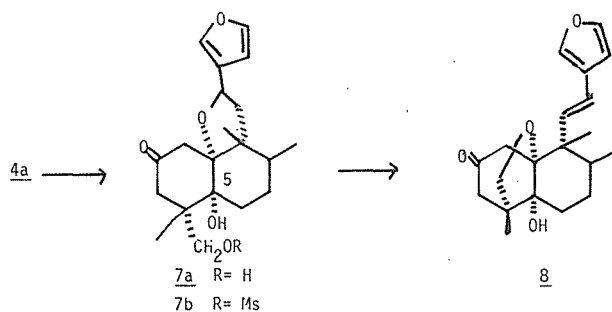
こと, また生合成的観点か

ら 17,18—メチル基がシ

スであることなどから, こ

れらの立体構造は 1, 3 で

示される。この様に 1, 3 は転位型ラブダンに属するフラノジテルペンと判明した。



### 第三章 Chettaphanin-Ⅱ の構造

Chettaphanin-Ⅱ(2) は直

接構造解明に至らなかったが 1 と関

連性の深い化合物と考えられ, 1 の

反応を利用して構造を決定した。

3 は 1 から容易に誘導され, これは

NaOCH<sub>3</sub> によりアルドール縮合

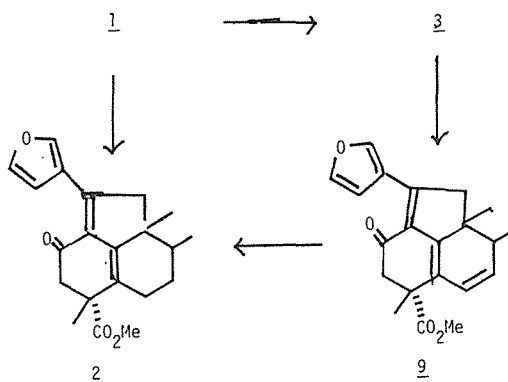
を起し 9 をあたえ, 9 は接触還元

により容易に 2 に導びかれる。一方 1

は Zn-AcOH により還元, アルド

ール縮合を起し, 2 をあたえる。

また 1 は NaOCH<sub>3</sub> でアルドール



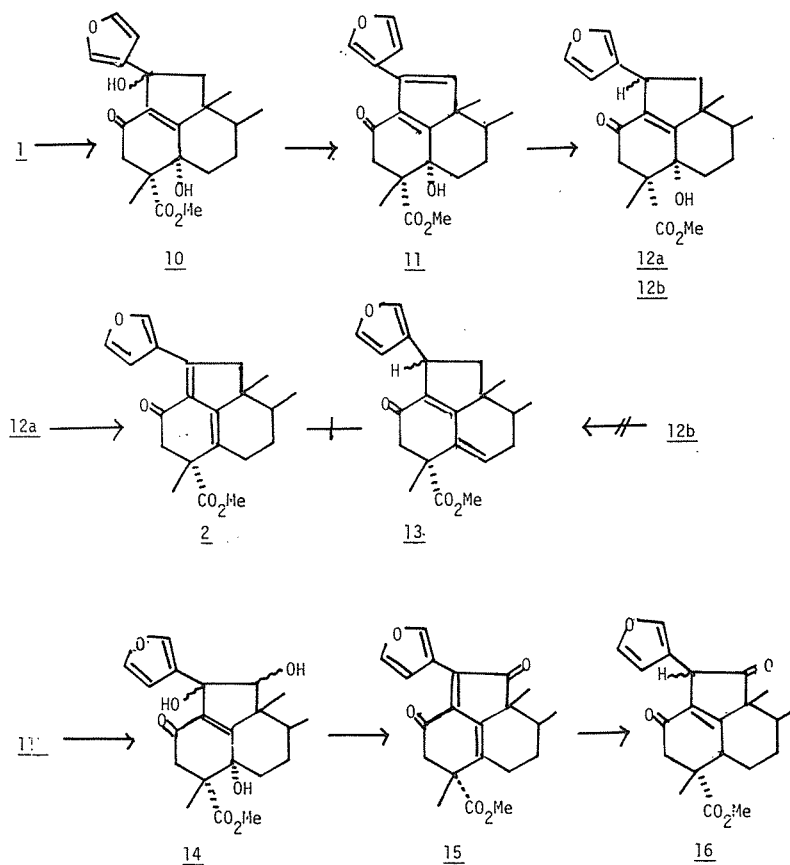
型の反応を起し、10 をあたえ、10 を沃素で処理すると容易に脱水され、11 に導びかれる。

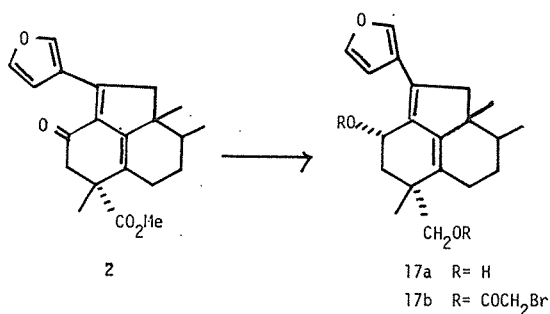
11 は  $\text{Pd}-\text{CaCO}_3$  で接触還元すると 2 種類の混合物 (12a, 12b) をあたえる。12a は  $\text{TsOH}$  で脱水され、2 と 13 の混合物を与える。この様に 3通りの方法で 1 から誘導された 2 は天然から得られたものと全ての点で一致した。

従って 2 の構造証明のために反応中間体 (11) を用いた。即ち 11 を  $\text{OsO}_4$  で酸化し 14 とし、これを  $\text{TsOH}$  で脱水し 15 を得、これを  $\text{Zn}-\text{AcOH}$  で還元し 16 を得た。16 の IR スペクトルは五員環ケトンの存在を示しているの、2 はハイドロアセナフテン骨格を有することが判明した。このような骨格を有する化合物は天然には珍しく、生合成的にも興味をもたれる。

#### 第四章 Chettaphanin-II 誘導体の X 線解析

第三章で述べた如く化学的方法で 2 の構造が明らかになったが、更に確認するため 17b を用





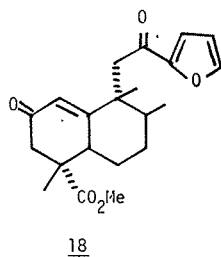
$C_{24}H_{28}O_5Br_2$       MW 556.32  
 $\rho_{obs} = 1.548, \rho_{calc} = 1.586 \text{ g/cm}^3$   
 単斜晶形  $a = 1.295, b = 1.569,$   
 $c = 5.82 \text{ \AA}$        $\beta = 100^\circ$   
 空間群  $P 2_1$        $Z = 2$

いて重原子法による X線解析を行った。

この結果化学的に構造解明された構造に全ての点で一致した。

## 第五章 Chettaphanin 類の生合成的考察

火部分のジテルペン類はゲラニールゲラニオールピロホスフェート (ゲラニールリナロールピロホスフェート) の閉環により得られるラブダンから誘導されるが, Chettaphanin 類もラブダンが Wagner-Meerwein (ワグナー-メルワイン) 転位によって導びかれる転位型ラブダンが酸化を受け 18 が生合成され, これが中間体となって 1, 2, 3 に導びかれたものと考えられ, これらの行程について考察する。



## 論文審査結果の要旨

Chettaphanin類はタイで広く胃腸薬として用いられる生薬 Chettaphangkhi (チュッタフアンキー) より分離した新しいフラノシテンベル類であり、佐藤はこれらの化合物に Chettaphanin-I, Chettaphanin-II および Anhydro chettaphanin-I と命名し、その構造を決定した。

第一章では、上記生薬よりの分離、精製およびこの方面の研究の概略を述べている。

第二章では、Chettaphanin-I および anhydro chettaphanin-I の構造を決定した。即ち chettaphanin-I の化学反応および物理データよりその構造を推定し、更に Chettaphanin-I は時によって容易に脱水して anhydro chettaphanin-I を与えることから anhydro chettaphanin-I の構造も推定した。

第三章では Chettaphanin-II の構造について述べている。Chettaphanin-I に  $\text{NaOCH}_3$  を作用せしめると容易にアルドール縮合をおこし、次いで接触還元を行なうと Chettaphanin-II を与える。他方 Chettaphanin-I は  $\text{Zn-AcOH}$  により還元-アルドール縮合反応を一挙におこし、やはり Chettaphanin-II を与える。更に他の反応の考察より Chettaphanin-II の構造を推定した。

第四章では Chettaphanin-II を  $\text{LiAlH}_4$  で還元して得られるジオールのブロムアセテートの X-線による結晶構造解析を行なった結果第一章～第三章で得られた結果と全く一致した。

第五章では Chettaphanin類の生合成的考察を行なっている。

以上述べたように著者の研究は有機天然物化学の分野で貢献する所大であり、価値のあるものである。よって佐藤諤也提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。